

**Байбеков Эдуард Ильдарович**

**РЕЗОНАНСНЫЕ ЭФФЕКТЫ  
В ДИНАМИКЕ И РЕЛАКСАЦИИ  
ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ**

**01.04.02 – Теоретическая физика**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань – 2011

Работа выполнена на кафедре теоретической физики ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Малкин Борис Залманович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Фаткуллин Наиль Фидаиевич

доктор физико-математических наук,  
с.н.с. Шахмуратов Рустэм Назимович

Ведущая организация: Институт радиотехники и электроники  
им. В.А. Котельникова РАН

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_\_\_\_ на заседании  
диссертационного совета Д.212.081.15 при ФГАОУ ВПО «Казанский  
(Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул.  
Кремлевская, 16а, ауд. \_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени  
Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д. ф.-м. н., профессор



Еремин М. В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Явление электронного парамагнитного резонанса, открытого Е. К. Завойским в 1944 г., послужило основой широкого спектра методов исследования парамагнитных кристаллов, включая импульсные методы. Преимуществом импульсных методик является возможность избирательного воздействия на состояния магнитных центров длительностью порядка нескольких наносекунд и менее, что позволяет изучать процессы магнитной релаксации на временных масштабах  $10^{-6} - 10^{-9}$  секунды. Особый интерес представляют исследования осцилляций Раби [1], генерация которых осуществляется длительным интенсивным импульсом переменного магнитного поля резонансной частоты. Время затухания осцилляций Раби характеризует скорость релаксационных процессов в системе спинов, находящихся в режиме вынужденного поглощения и испускания квантов электромагнитного излучения. Следует отличать его от времени фазовой релаксации, происходящей в отсутствие резонансного переменного поля.

Регистрация осцилляций Раби представляет собой ярчайший пример наблюдения длительной квантовой когерентности спиновых состояний. Явление квантовой когерентности привлекает интерес научной общественности практически с момента возникновения квантовой механики. В последние десятилетия оно получило важное практическое приложение в области квантовых вычислений. Функционирование квантового компьютера требует длительного сохранения когерентности состояний его элементарных ячеек – квантовых битов (“qubit”). Одной из возможных реализаций кубита является электронный спин [2]. Время затухания осцилляций Раби, наряду со временем фазовой релаксации, является ключевой характеристикой, определяющей максимальное число операций на таком кубите до разрушения когерентного состояния.

Существовавшие до сих пор модели затухания осцилляций Раби были феноменологическими и основывались на уравнениях Блоха [3] и их модификациях [4, 5]. В 90-х годах прошлого века в серии работ [4, 6, 7] было впервые обнаружено и изучено т.н. аномально быстрое затухание осцилляций Раби парамагнитных центров в кварце. Развитие практических приложений квантовой теории информации дало толчок к дальнейшим исследованиям осцилляций Раби в системах с парамагнитными центрами. Аномально быстрое

затухание осцилляций было обнаружено в кристаллах  $\text{CaWO}_4:\text{Er}^{3+}$  [8],  $\text{K}_3\text{NbO}_8:\text{Cr}^{5+}$  [9], а также в ванадиевом кластере  $\text{V}_{15}$  [10].

В последние годы благодаря тесному сотрудничеству между отечественными и зарубежными научными группами удалось накопить большую базу экспериментальных данных по затуханию осцилляций Раби на разных частотных диапазонах ЭПР в кристалле вольфрамата кальция ( $\text{CaWO}_4$ ) с различными концентрациями примесей редкоземельных ионов и ионов переходных металлов. Был также обнаружен новый механизм аномального затухания осцилляций в ванадиевом кластере  $\text{V}_{15}$ , обусловленный резонансной передачей энергии от электронной подсистемы ядерному ансамблю. Таким образом, назрела необходимость создания микроскопической теории релаксации в резонансном поле, на основе которой можно было бы объяснить обнаруженные эффекты и количественно интерпретировать экспериментальные данные.

#### **Цели работы:**

- Разработать методику расчета затухания осцилляций Раби, обусловленного распределением амплитуды переменного поля в резонаторе спектрометра ЭПР.
- Исследовать влияние магнитных дипольных взаимодействий между парамагнитными центрами на затухание осцилляций Раби и получить расчетные формулы для скорости затухания как функции частоты Раби, ширины линии ЭПР и концентрации центров.
- Рассмотреть взаимодействие центрального электронного спина с ядерным ансамблем в резонансном поле, оценить вероятности процессов передачи возбуждения между электронной и ядерной подсистемами. Рассчитать скорость затухания осцилляций Раби в этом случае.
- Определить природу затухания осцилляций Раби и выполнить расчеты временной зависимости намагниченности следующих парамагнитных центров:
  - ионов  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  в монокристаллических образцах  $\text{CaWO}_4$ ;
  - $E_1'$ -центров в кварцевых стеклах и центров  $[\text{AlO}_4]^0$  в кварце;
  - кластера ионов  $\text{V}^{4+}$  в молекулярном магните  $\text{V}_{15}$ .

### **Научная новизна и положения, выносимые на защиту:**

1. Разработана методика расчета затухания осцилляций Раби, обусловленного распределением амплитуды переменного поля внутри кристаллического образца. Обоснована линейная зависимость соответствующей скорости затухания от частоты осцилляций, выполнены оценки коэффициента пропорциональности в зависимости от размеров кристаллического образца и резонатора.
2. Построена микроскопическая теория релаксации в системе спинов, связанных магнитными дипольными взаимодействиями, в присутствии резонансного магнитного поля. Получены аналитические выражения для скорости релаксации как функции частоты Раби, полуширины линии и концентрации спинов. В рамках развитой автором теории дано объяснение аномального затухания осцилляций Раби парамагнитных центров в кварце. Разработано обобщение теории в случае магнитной анизотропии. Вычислены поправки к скорости релаксации, обусловленные случайными электрическими полями, индуцированными примесными ионами.
3. В рамках разработанных моделей выполнены расчеты релаксационных характеристик примесных ионов и затухания осцилляций Раби в кристаллах  $\text{CaWO}_4$ , активированных ионами  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Результаты расчетов качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными.
4. Построена модель электронно-ядерной кросс-релаксации в присутствии резонансного магнитного поля. На ее основе выполнен расчет затухания осцилляций Раби в ванадиевом кластере  $\text{V}_{15}$ . Получено качественное согласие между теоретической и экспериментальной зависимостями скорости затухания от частоты Раби; параметры, определяющие специфические особенности данной зависимости (положения и ширины пиков) представлены аналитическими функциями постоянных суперсверхтонкого взаимодействия.

**Научная и практическая значимость работы.** Разработанная методика учета распределения амплитуды переменного поля внутри кристаллического образца позволяет выделять собственно релаксационную часть полученной в эксперименте скорости затухания осцилляций Раби. Построенная микроскопическая теория дипольной релаксации раскрывает механизмы релаксационных процессов в парамагнитном кристалле при воздействии на

него переменного магнитного поля резонансной частоты и позволяет вычислять соответствующие скорости релаксации в широком спектре соединений. Выяснение доминирующих механизмов затухания когерентной квантовой динамики открывает возможность прогнозирования характеристик новых синтезируемых материалов для квантовых вычислений.

Основные результаты работы были получены в ходе выполнения проекта РФФИ 09-02-00930. Работа автора была поддержана фондом Д. Б. Зимина «Династия».

**Личный вклад автора.** Автору принадлежат все теоретические модели и результаты расчетов, изложенные в главах 2-4 диссертации, за исключением аппроксимационной формулы для скорости спин-решеточной релаксации ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в кристалле  $\text{CaWO}_4$  (предложена И. Н. Куркиным).

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены в докладах на XII, XIII и XIV международных молодежных школах «Актуальные проблемы магнитного резонанса», Казань, 2009-2011; XIV Международном Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных редкоземельными ионами и ионами переходных металлов, Санкт-Петербург, 2010; итоговой конференции по научно-исследовательской деятельности Казанского Федерального Университета за 2010 г.; международной конференции “Resonances in condensed matter”, Казань, 2011; семинарах кафедры теоретической физики Казанского федерального университета.

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в трех статьях (в журналах Physical Review B, Journal of Magnetic Resonance, Письма в ЖЭТФ) и в 5 тезисах конференций.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложений А и Б, списка работ автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы, включающего 74 наименования. Работа изложена на 121 странице, содержит 26 рисунков и 4 таблицы.

## Основное содержание диссертации

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы исследования, формулируются цели работы, ее научная и практическая значимость, новизна и положения, выносимые на защиту.

В **первой** (обзорной) главе излагаются основные принципы исследования динамики и релаксации системы взаимодействующих парамагнитных центров в твердых телах во внешнем магнитном поле. В рамках статистической теории Андерсона [11, 12] рассматривается дипольное уширение линий ЭПР в магниторазбавленных кристаллах и связанные с ним механизмы фазовой релаксации. Вводится понятие дипольной полуширины линии [12], являющейся мерой энергии магнитных дипольных взаимодействий между спинами парамагнетика:

$$\Delta\omega_d = 4\pi^2 g^2 \mu_B^2 C / (9\sqrt{3}\hbar), \quad (1)$$

где  $C$  – спиновая концентрация,  $g$  –  $g$ -фактор,  $\mu_B$  – магнетон Бора.

Обсуждаются методики измерения, известные экспериментальные факты и существующие феноменологические модели затухания осцилляций Раби в парамагнетиках.

**Вторая** глава посвящена анализу затухания осцилляций Раби, вызванного распределением амплитуды переменного поля в резонаторе ЭПР. В случае объемных резонаторов данное распределение вызвано тем, что переменное поле в них генерируется в виде стоячих волн. Частота осцилляций Раби  $\Omega_R$ , линейная по амплитуде поля  $H_1$ , будет зависеть от координаты  $\mathbf{r}$  выбранного парамагнитного иона в кристаллическом образце:  $\Omega_R(\mathbf{r}) = g\mu_B H_1(\mathbf{r})/\hbar$ . Предположим, что образец помещается в область, где магнитная компонента переменного поля максимальна (область «пучности» стоячих волн), а электрическая компонента близка к нулю. Амплитуду осцилляций Раби  $M_{z0}(t)$  как функцию времени можно найти интегрированием по объему образца. Полагая, что положения примесных ионов в кристалле случайны, а размеры образца малы по сравнению с длиной волны  $\lambda = 2\pi c/\omega_0$  переменного поля частоты  $\omega_0$ , мы получаем следующую приближенную зависимость:

$$M_{z0}(t) = \left[ 1 + (\beta_{H1} \Omega_R t)^2 \right]^{-n/4} M_0, \quad (2)$$

где  $n$  равно числу «пучностей» распределения  $H_1(\mathbf{r})$  вдоль осей координат ( $n = 1, 2$  или  $3$ );  $M_0$  – начальная амплитуда осцилляций;  $\beta_{H1}$  – безразмерный параметр затухания, являющийся функцией размеров и формы образца и резонатора, а также типа колебаний в резонаторе. Скорость затухания осцилляций, обусловленная распределением  $H_1(\mathbf{r})$ , линейна по частоте Раби:  $\Gamma_{H1} = \beta_{H1} \Omega_R$ . В практически важном случае цилиндрического резонатора ЭПР с типом колебаний  $TE_{011}$ :  $n = 3$ , и

$$\beta_{H1} \approx \frac{\pi^2 l_x^2}{8L^2} + \frac{\nu_{01}^2 (l_y^2 + l_z^2)}{16R^2}, \quad (3)$$

где  $\nu_{01} \approx 3,832$ ;  $l_x, l_y, l_z$  – линейные размеры образца;  $R$  и  $L$  – радиус и длина резонатора, продольная ось которого совпадает с декартовой осью  $x$ . В случае сильного неоднородного уширения линии ЭПР, когда неоднородная полуширина линии превышает частоту Раби  $\Omega_R$ , возникает распределение по частотам нутации ионов  $\Omega = \sqrt{\Omega_R^2 + \varepsilon^2}$ , где  $\varepsilon = \omega - \omega_0$  – сдвиг частоты прецессии  $\omega$  данного иона относительно резонансной частоты  $\omega_0$ . Интегрирование по  $\varepsilon$  даст дополнительный множитель в (2) вида  $\left[1 + (\pi \Omega_R t)^2\right]^{-1/4}$  [3]. Учет обоих вкладов дает сравнительно медленное затухание по полиномиальному закону с асимптотикой  $\sim t^{-2}$ , легко идентифицируемой в эксперименте.

Развитая методика применяется для расчета затухания намагниченности в кристаллах  $\text{CaWO}_4\text{: Cr}^{5+}$  (0,00033 ат. %) и  $\text{CaWO}_4\text{: Yb}^{3+}$  (0,0025 ат. %). Показано, что в случае малых концентраций примесных ионов данные механизмы дают преобладающий вклад в затухание, при этом расчетные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными в широкой области частот  $\Omega_R$  и для разных частотных диапазонов ЭПР. Скорость затухания осцилляций Раби значительно превышает скорость фазовой релаксации  $T_2^{-1}$  в указанных кристаллах при тех же условиях. Величины  $T_2^{-1}$  в исследованных образцах интерпретированы в рамках механизмов мгновенной и спектральной диффузии.



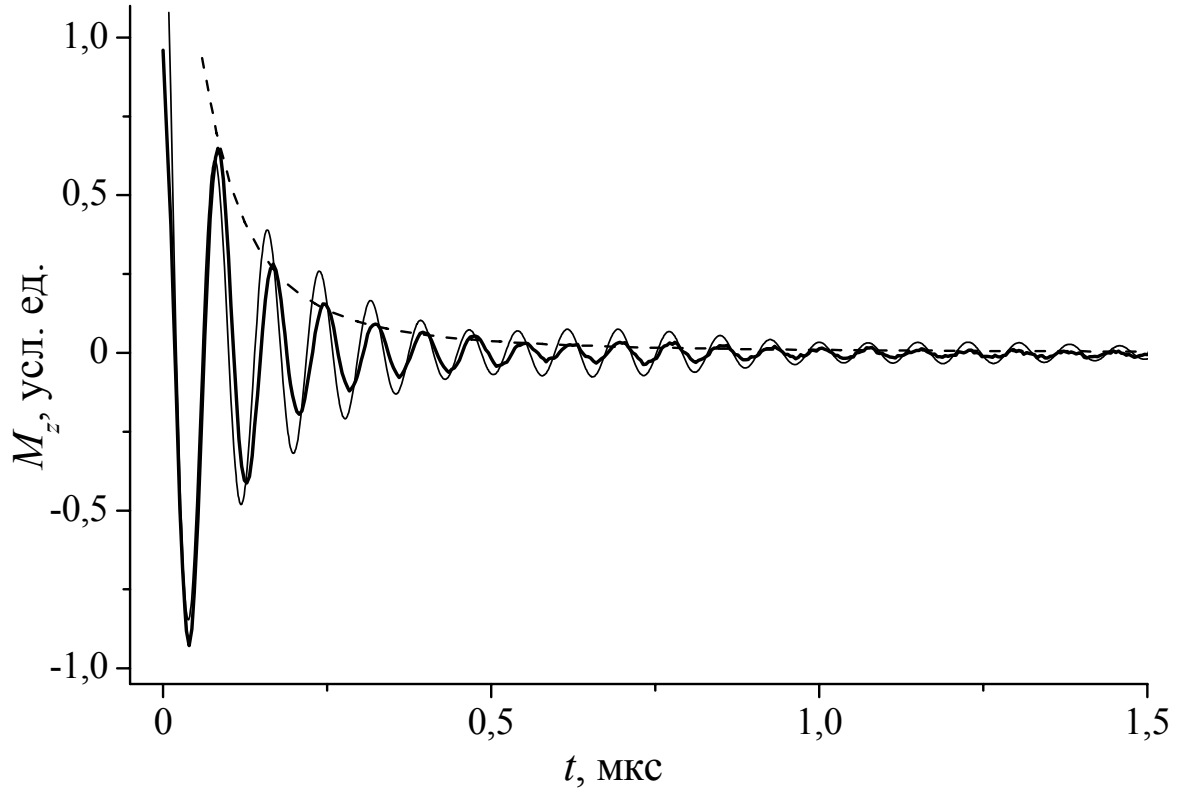


Рис. 1. Осцилляции Раби ионов  $\text{Cr}^{5+}$  (четные изотопы с нулевым спином ядра) в кристалле  $\text{CaWO}_4$ :  $\text{Cr}^{5+}$  (0,00033 ат. %) на частоте ЭПР 94 ГГц. Частота Раби  $\Omega_R/2\pi = 13,2$  МГц,  $T = 6$  К. Экспериментальные данные и аппроксимация амплитуды осцилляций функцией  $\left[1 + (\pi\Omega_R t)^2\right]^{-1/4} \left[1 + (0,11\Omega_R t)^2\right]^{-3/4} M_0$  представлены соответственно жирной и пунктирной линиями. Тонкой линией обозначена расчетная зависимость, полученная численным интегрированием с учетом размеров и формы кристаллического образца.

В **третьей** главе строится микроскопическая теория дипольной релаксации системы спинов одного типа в резонансном переменном магнитном поле. Гамильтониан ансамбля  $N$  дипольно связанных спинов  $S = 1/2$ , находящихся во внешнем магнитном поле  $\mathbf{k}H_0 + 2iH_1 \cos \omega_0 t$ , запишем в системе отсчета, вращающейся с угловой частотой  $\omega_0$  вокруг оси  $z$ :

$$\mathcal{H}' = \hbar \sum_j \Omega_j \tilde{S}_x^j + \frac{\hbar}{2} \sum_{\substack{j \neq k \\ \alpha, \beta = x, y, z}} \tilde{A}_{\alpha\beta}^{jk} \tilde{S}_\alpha^j \tilde{S}_\beta^k. \quad (4)$$

Здесь введены спиновые операторы  $\tilde{S}_\alpha^j$  иона  $j$ , связанные с исходными операторами, записанными в декартовой системе координат, следующим образом:

$$\tilde{S}_x^j = (\varepsilon_j S_z^j + \Omega_R S_x^j) / \Omega_j, \quad \tilde{S}_y^j = S_y^j, \quad \tilde{S}_z^j = (\Omega_R S_z^j - \varepsilon_j S_x^j) / \Omega_j, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_j = \omega_j - \omega_0$  – сдвиг частоты спина  $j$  относительно резонансной частоты,  $\Omega_j = \sqrt{\Omega_R^2 + \varepsilon_j^2}$ . В приближении малой концентрации спинов выполняется условие  $\Delta\omega_d \ll \Omega_R$ . Для магниторазбавленных кристаллов неоднородное уширение линии ЭПР, как правило, значительно превышает  $\Delta\omega_d$ . В этом случае в (4) можно оставить только слагаемые магнитного дипольного взаимодействия  $\sim \tilde{A}_{xx}^{jk} \tilde{S}_x^j \tilde{S}_x^k$ , секулярные по отношению к оператору  $\hbar\Omega_j \tilde{S}_x^j$  эффективного взаимодействия спина  $j$  с внешним полем во вращающейся системе отсчета. Они вызывают сдвиг частоты нутации  $\Omega_j$  спина  $j$ , величина которого определяется ориентацией спина  $k$  и величиной  $\tilde{A}_{xx}^{jk}$ , зависящей от относительного положения обоих спинов. При расчете временной зависимости амплитуды осцилляций Раби сделаны следующие приближения:

- 1) положения спинов в кристалле случайны и учитываются в рамках континуального приближения (справедливо для спиновых концентраций менее 1 ат. %);
- 2) взаимодействие спинов с магнитным полем описывается изотропным  $g$ -фактором;
- 3) корреляция между относительными положениями двух спинов и их резонансными частотами отсутствует.

В амплитуде затухания осцилляций Раби появляется экспоненциальный релаксационный множитель, обусловленный дипольными взаимодействиями между спинами близких резонансных частот:

$$M_{z0} \sim \exp(-\Gamma_d t), \quad \Gamma_d \approx \frac{1}{2} \Delta\omega_d \Omega_R \int \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{\sqrt{\Omega_R^2 + \varepsilon^2}}, \quad (6)$$

где интегрирование производится по частотам спинов в линии ЭПР с неоднородной полушириной  $\sigma$  и спектральной плотностью  $f(\varepsilon)$ , нормированной на 1. В предельных случаях узкой ( $\sigma \ll \Omega_R$ ) и широкой ( $\sigma > \Omega_R$ ) линий получаются следующие зависимости:

$$\Gamma_d = \begin{cases} \Delta\omega_d/2, & \sigma \ll \Omega_R \\ \Delta\omega_d f(0) \Omega_R \ln \frac{\sigma + \sqrt{\sigma^2 + \Omega_R^2}}{\Omega_R} \approx \alpha_d + \beta_d \Omega_R, & \sigma > \Omega_R. \end{cases} \quad (7)$$

Скорость затухания  $\Gamma_d$  осцилляций в случае  $\sigma > \Omega_R$  приближенно

линейна по частоте Раби в ограниченной области  $\Omega_R$ . В общем случае скорость затухания  $\Gamma_d$  линейна по концентрации спинов и не превышает  $\Delta\omega_d/2$ .

На основе построенной микроскопической модели релаксации выполнен расчет скорости затухания  $\Gamma = \beta\Omega_R$  осцилляций Раби  $E'_1$  и  $[\text{AlO}_4]^0$ -центров в кварце. Концентрационные зависимости измеренных для обеих серий образцов параметров затухания  $\beta$  в рамках экспериментальных погрешностей близки к расчетным значениям  $\beta_d$ . В обоих случаях удастся представить  $\beta$  в виде следующей суммы:  $\beta = \beta_0 + \beta_d$  (табл. 1). Единственными подгоночными параметрами являются не зависящие от концентрации спинов постоянные  $\beta_0(E'_1) = 5 \cdot 10^{-2}$  и  $\beta_0(\text{AlO}_4) = 2,11 \cdot 10^{-2}$ , при помощи которых учитываются не связанные с межспиновыми взаимодействиями механизмы затухания осцилляций.

Таблица 1. Измеренные ( $\beta$ , [6, 7]) и рассчитанные ( $\beta_d$ ) параметры затухания осцилляций Раби парамагнитных центров в кварце. Нумерация образцов  $E'_1$  и  $[\text{AlO}_4]^0$ -центров соответствует обозначениям работ [7] и [6], соответственно. Последняя колонка – аппроксимация  $\beta = \beta_0 + \beta_d$ , где  $\beta_0(E'_1) = 5 \cdot 10^{-2}$  и  $\beta_0(\text{AlO}_4) = 2,11 \cdot 10^{-2}$ .

Тип центра	№ образца	$\sigma/2\pi$ , МГц	$C$ , $10^{16} \text{ см}^{-3}$	$\beta$ , $10^{-2}$	$\beta_d$ , $10^{-2}$	$\beta_0 + \beta_d$ , $10^{-2}$
$E'_1$	1	1	$7,5 \pm 2$	$4,8 \pm 0,5$	$0,94 \pm 0,25$	5,7
	2		$16 \pm 5$	$6,1 \pm 0,5$	$2,00 \pm 0,63$	6,4
	3		$24 \pm 8$	$10,6 \pm 0,5$	$3,00 \pm 1,00$	9,0
$[\text{AlO}_4]^0$	1	0,25	$4,0 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,1$	$0,17 \pm 0,02$	2,30
	2		$0,9 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$0,039 \pm 0,004$	2,15

Выражения (6) и (7) обобщаются на случай магнитной анизотропии заменой  $g$ -фактора, входящего в  $\Delta\omega_d$ , на выражение  $\tilde{g}(\{g_i\}, \{\gamma_i\})$ , являющееся функцией главных значений  $g_i$   $g$ -тензора и углов  $\gamma_i$  между его главными осями и вектором  $\mathbf{H}_0$ . В случае кристалла  $\text{CaWO}_4:\text{RE}^{3+}$ , активированного трехвалентными редкоземельными ионами, кристаллическое окружение ионов  $\text{RE}^{3+}$  имеет аксиальную симметрию:  $g_1 = g_2 \equiv g_\perp$ ,  $g_3 \equiv g_\parallel$ ,  $\gamma_3 \equiv \Theta$ , и

$$\tilde{g} \approx g_{\perp} \max(g_{\parallel}, g_{\Theta}) / g_{\Theta}, \text{ где } g_{\Theta}^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \Theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \Theta.$$

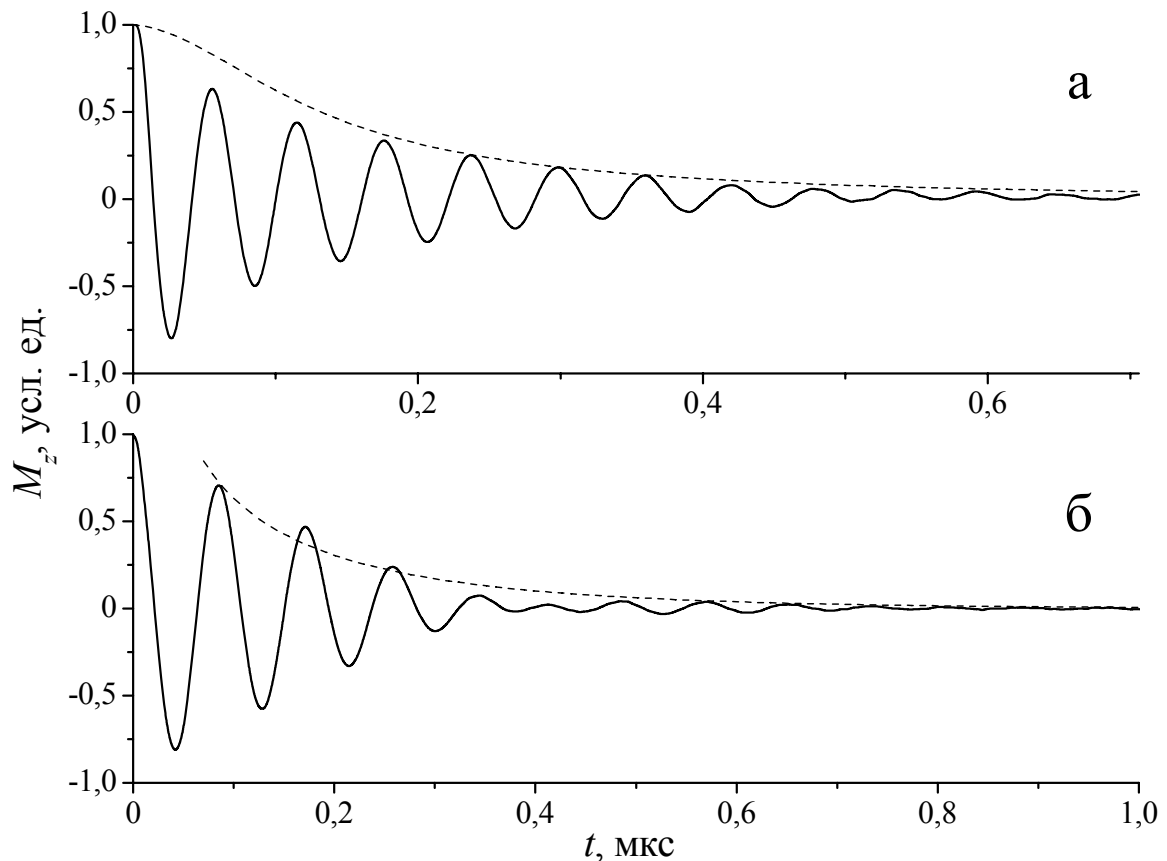


Рис. 2. Осцилляции Раби ионов  $\text{Er}^{3+}$  (изотопы с нулевым спином ядра) в кристалле  $\text{CaWO}_4$  на частоте 9,4 ГГц.  $g_{\parallel} = 1,247$ ,  $g_{\perp} = 8,38$ ,  $\mathbf{H}_0 \parallel c$ ,  $T = 3,5$  К. Экспериментальные данные и результаты расчета амплитуды осцилляций представлены соответственно сплошными и пунктирными линиями. а – затухание осцилляций в образце с концентрацией ионов эрбия 0,001 ат. % вызвано преимущественно распределением амплитуды  $\mathbf{H}_1$  в резонаторе ( $\Gamma_{H1} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma_d = 0,6 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ). б – образец с концентрацией 0,013 ат. %, затухание амплитуды осцилляций экспоненциальное, вызвано дипольными взаимодействиями ( $\Gamma_d = 3,8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ).

Наличие зарядовых дефектов в кристалле приводит к возникновению локальных деформаций кристаллического поля, что изменяет  $g$ -факторы близкорасположенных центров. В случае гетеровалентного замещения может возникнуть существенная корреляция пространственных и частотных положений примесных ионов, поскольку последние также являются зарядовыми дефектами. Расчеты показывают, что наличие таких корреляций приводит к некоторому начальному спаду расчетной скорости релаксации в резонансном поле. В предположении, что неоднородное уширение линии ЭПР возникает вследствие электростатических взаимодействий примесных ионов

концентрации  $C$  с зарядовыми дефектами концентрации  $C_D$ , расчетная амплитуда осцилляций Раби увеличивается в  $U$  раз, где  $\ln U \approx 1,14C/C_D$  (вклад электрических полей дефектов) либо  $\ln U = 1,5C/C_D$  (градиенты электрических полей).

Вышеупомянутые модификации теории использованы при расчете затухания осцилляций Раби в серии образцов кристалла  $\text{CaWO}_4$  с различными концентрациями ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Форма и ширина линии ЭПР в магнитном поле, параллельном оси симметрии кристалла, интерпретированы в рамках модели неоднородного уширения, вызванного градиентами электрического поля точечных зарядовых дефектов. Вычислены концентрации дефектов и соответствующие поправки в затухание осцилляций. Как видно из рис. 2, дипольный механизм затухания в исследованных образцах является основным при концентрациях ионов  $\text{Er}^{3+}$ , превышающих 0,01%.

В **четвертой** главе строится пертурбационная модель электронно-ядерной кросс-релаксации в присутствии резонансного переменного магнитного поля. Гамильтониан системы, состоящей из электронного спина  $S = 1/2$  резонансной частоты  $\omega_e = \omega_0 + \varepsilon$ , взаимодействующего с внешним магнитным полем и ансамблем  $N_N$  ядерных спинов  $I^j = 1/2$  с резонансными частотами  $\omega_j$ , запишем в системе отсчета, определяемой преобразованием

волновой функции системы вида  $\Psi' = R\Psi$ , где  $R = \exp \left[ i \left( \omega_0 S_z + \sum_j \omega_j I_z^j \right) t \right]$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= \hbar \Omega \tilde{S}_x + V(t), \\ V(t) &= \frac{\hbar}{2\Omega} \left( \Omega_R \tilde{S}_z + \varepsilon \tilde{S}_x \right) \sum_j \left\{ \left[ \left( A_{zx}^j - i A_{zy}^j \right) e^{i\omega_j t} I_+^j + c.c. \right] + 2 A_{zz}^j I_z^j \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь, как и в (4), введены электронные спиновые операторы  $\tilde{S}_\alpha$ , связанные с исходными операторами, записанными в декартовой системе координат, преобразованием вида (5),  $\Omega = \sqrt{\Omega_R^2 + \varepsilon^2}$ . Параметры суперсверхтонкого взаимодействия  $A_{\alpha\beta}^j$  считаются известными функциями относительных положений электронного и ядерного спинов. В приближении  $|A_{\alpha\beta}^j| \ll \Omega$  оператор  $V(t)$  в (8) можно принять за возмущение. Если в спектре ядерных

частот прецессии  $\omega_j$  имеются гармоники, близкие к частоте нутации  $\Omega$  электронного спина, в системе осуществляются кросс-релаксационные переходы с передачей энергии от электронного спина к ядерному ансамблю. Вероятность таких переходов, рассчитанная в первом порядке теории возмущений, равна:

$$P(\Omega, t) = \frac{\sigma_e^2 \Omega_R^2}{\Omega^2} \int d\omega f_N(\omega) \left\{ \frac{\sin^2\left(\frac{\Omega - \omega}{2} t\right)}{(\Omega - \omega)^2} + \frac{\sin^2\left(\frac{\Omega + \omega}{2} t\right)}{(\Omega + \omega)^2} \right\}, \quad (9)$$

где  $\sigma_e = \sqrt{N_N \left\langle (A_{zx}^j)^2 + (A_{zy}^j)^2 \right\rangle_{r_j}} / 8$  – эффективное локальное поле, индуцированное ядрами на позиции электронного спина,  $\langle \dots \rangle_{r_j}$  обозначает усреднение по координатам ядра  $j$ ,  $f_N(\omega)$  – функция формы линии ЯМР ядерных спинов, в простейшем случае заданная гауссовым распределением  $f_N(\omega) = (\sqrt{2\pi}\sigma_N)^{-1} \exp\left[-(\omega - \omega_N)^2 / (2\sigma_N^2)\right]$ . Полуширина этого распределения  $\sigma_N$  характеризует среднее локальное поле, индуцированное электронным спином на ядрах. Если электронные спины образуют линию ЭПР спектральной плотности  $f(\varepsilon)$ , то  $z$ -проекция суммарной намагниченности электронного ансамбля в переменном поле будет изменяться со временем следующим образом:

$$M_z(t) \sim \int d\varepsilon f(\varepsilon) \frac{\varepsilon^2 + \Omega_R^2 \cos \Omega t}{\Omega^2} e^{-P(\Omega, t)}, \quad (10)$$

где процессы электронно-ядерной кросс-релаксации в системе учтены посредством экспоненциального множителя  $e^{-P(\Omega, t)}$ .

В случае ванадиевого кластера  $V_{15}$  со структурной формулой  $[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$  в качестве ядерного термостата выступают протоны катионов растворителя  $[C_{38}H_{80}N]^+$ , окружающих кластер. Основными состояниями кластера в рамках «модели трех спинов» [13] являются состояния эффективного спина-3/2: два дублета и квартет. Преимущественный вклад в осцилляции Раби ванадиевых кластеров дают три квартетных перехода [14]. Поскольку в отсутствие магнитного поля имеется некоторое начальное расщепление квартета, резонансное переменное поле возбуждает не более

одного квартетного перехода в заданного кластере, и можно воспользоваться приближением эффективного спина  $S = 1/2$ . На рис. 3 приведена зависимость скорости затухания осцилляций Раби  $\tau_R^{-1}(\Omega_R)$  от частоты Раби ванадиевых кластеров  $V_{15}$ . В расчетах использовались следующие параметры модели:  $\sigma_e = 2\pi \cdot 8$  МГц и  $\sigma_N = 2\pi \cdot 2$  МГц. Введением дополнительного релаксационного множителя  $\exp\left[-(0,02\Omega_R + 4,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1})t\right]$  в (10) учитывались другие механизмы затухания осцилляций Раби: разброс  $g$ -факторов случайно ориентированных в растворе кластеров, межкластерные дипольные взаимодействия и  $\Omega_R$ -независимые процессы.

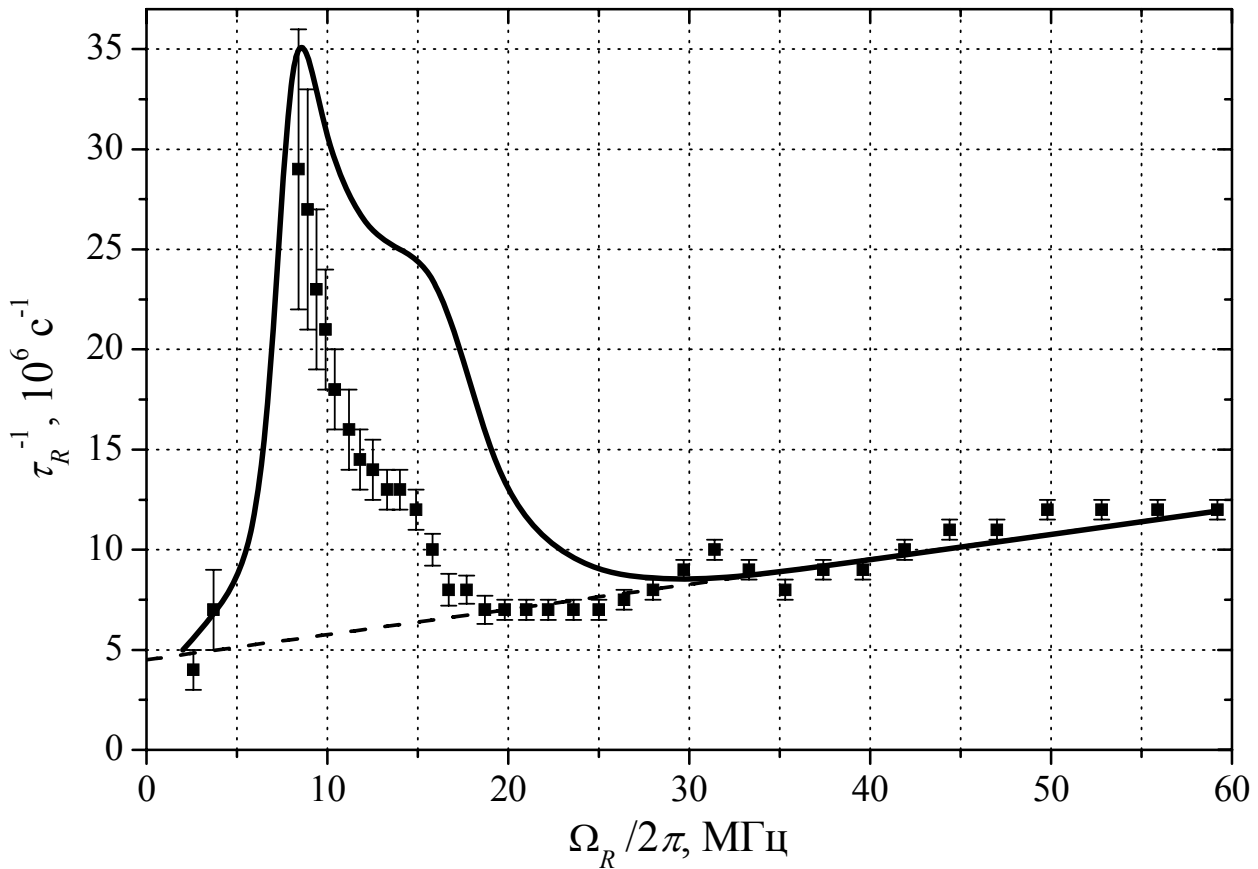


Рис. 3. Зависимость скорости затухания осцилляций в ванадиевом кластере  $V_{15}$  от частоты Раби.  $\omega_0/2\pi = 9,7$  ГГц.  $T = 4$  К. Частоты прецессии протонов распределены в линии ЯМР с центром в  $\omega_N/2\pi = 15,1$  МГц. Экспериментальные данные и результаты расчета представлены соответственно символами и сплошной линией. Пунктирной линией обозначена линейная функция  $0,02\Omega_R + 4,5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ .

В рамках принятой модели затухания интерпретированы положение и ширина обоих релаксационных пиков на частотах  $\Omega_R \approx \omega_N - \sigma_e = 2\pi \cdot 7$  МГц и  $\Omega_R = \omega_N = 2\pi \cdot 15,1$  МГц.

В заключении приводятся основные результаты работы:

1. В рамках механизмов мгновенной и спектральной диффузии рассчитаны температурная, частотная и угловая зависимости скорости фазовой релаксации ионов  $\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaWO}_4$ , согласующиеся с экспериментальными данными.
2. Разработана методика расчета затухания осцилляций Раби, учитывающая распределение амплитуды переменного поля внутри резонатора ЭПР. Получены аналитические выражения скорости затухания в зависимости от частоты осцилляций, размеров образца и резонатора, формы резонатора и типа колебаний. Между вычисленными и измеренными функциями затухания намагниченности в образцах кристаллов  $\text{CaWO}_4:\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}$  имеется хорошее качественное и количественное согласие.
3. Построена микроскопическая теория релаксации в системе спинов, связанных дипольными взаимодействиями, в присутствии резонансного магнитного поля. В рамках континуального приближения получены аналитические выражения для скорости релаксации как функции частоты Раби, полуширины линии и концентрации спинов. Дано объяснение эффекта аномального затухания осцилляций Раби парамагнитных центров в кварце.
4. Разработано обобщение микроскопической теории в случае аксиальной симметрии магнитных свойств ионов. Вычислены поправки в скорость релаксации за счет корреляций пространственных и частотных положений примесных ионов, связанных электростатическими взаимодействиями. В рамках разработанных моделей рассчитаны концентрации зарядовых дефектов и воспроизведены кривые затухания осцилляций Раби в кристаллических образцах  $\text{CaWO}_4$  с различными концентрациями ионов  $\text{Er}^{3+}$ .
5. Построена пертурбационная модель электронно-ядерной кросс-релаксации в присутствии резонансного магнитного поля. Получено выражение для скорости релаксации в случае, когда частоты нутации электронных спинов близки к частотам прецессии ядер.
6. Выполнен расчет затухания осцилляций Раби в ванадиевом кластере  $\text{V}_{15}$ . Получено качественное согласие между расчетной и экспериментальной зависимостями скорости затухания от частоты Раби, интерпретированы положение и ширина пиков в данной зависимости. Выполнены оценки параметров модели и предсказано существование аналогичного резонансного эффекта в молекулярных магнитах  $\text{Mn}_{12}$  и  $\text{Fe}_8$ .



### Список работ автора по теме диссертации

1. Baibekov, E. I. Decay of Rabi oscillations induced by magnetic dipole interactions in dilute paramagnetic solids / E. I. Baibekov // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 93. – С. 323-327.
2. Baibekov, E. I. Coherence times and Rabi oscillations in  $\text{CaWO}_4:\text{Cr}^{5+}$  crystal / E.I. Baibekov, I.N. Kurkin, M.R. Gafurov, B. Endeward, R.M. Rakhmatullin, G.V. Mamin // J. Magn. Res. – 2011. – Vol. 209. – P. 61-68.
3. Rakhmatullin, R. M. Coherent spin manipulations in  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaWO}_4$  at X- and W-band EPR frequencies / R. M. Rakhmatullin, I. N. Kurkin, G. V. Mamin, S. B. Orlinskii, M. R. Gafurov, E. I. Baibekov, B. Z. Malkin, S. Gambarelli, S. Bertaina, B. Barbara // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 172408(1-4).
4. Baibekov, E. I. Inhomogeneous broadening of ESR lines of rare earth impurities in scheelite induced by internal electric field gradients / E. I. Baibekov, I. N. Kurkin // Proceedings of the International Conference “Resonances in condensed matter”. – Kazan, 2011. – P. 123-.
5. Baibekov, E. I. Theory of electronuclear cross-relaxation in transient regime of EPR / E. I. Baibekov // Proceedings of the XIV International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”. – Kazan, 2011. – P. 42-45.
6. Baibekov, E. I. Coherence times and Rabi oscillations of  $\text{Cr}^{5+}$  ions in  $\text{CaWO}_4$  / E. I. Baibekov, I. N. Kurkin, M. R. Gafurov, R. M. Rakhmatullin, G. V. Mamin // Proceedings of the XIV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. – St. Petersburg, 2010. – P. 36.
7. Baibekov, E. I. Role of magnetic dipole interactions in the damping of Rabi oscillations of paramagnetic centers in solids / E. I. Baibekov // Proceedings of the XIII International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”. – Kazan, 2010. – P. 53-56.
8. Baibekov, E. I. Calculations of phase memory times in  $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}$  / E. I. Baibekov // Proceedings of the XII International Youth Scientific School “Actual problems of magnetic resonance and its application”. – Kazan, 2009. – P. 41-44.

## Цитируемая литература

- [1] Rabi, I. I. Space Quantization in a Gyating Magnetic Field / I. I. Rabi // *Phys. Rev.* – 1937. – Vol. 51. – P. 652-654.
- [2] DiVincenzo, D. P. Quantum Computation / D. P. DiVincenzo // *Science.* – 1995. – Vol. 270. – P. 255-261.
- [3] Torrey, H. C. Transient nutations in nuclear magnetic resonance / H. C. Torrey // *Phys. Rev.* – 1949. – Vol. 76. – P. 1059-1068.
- [4] Shakhmuratov, R. N. Non-Bloch Transients in Solids: Free Induction Decay and Transient Nutations / R. N. Shakhmuratov, F. M. Gelardi, M. Cannas // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 79. – P. 2963-2966.
- [5] Asadullina, N. Ya. Modified-Bloch-equation description of EPR transient nutations and free induction decay in solids / Asadullina N. Ya., Asadullin T. Ya., Asadullin Ya. Ya. // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2001. – Vol. 13. – P. 3475-3489.
- [6] Boscaino, R. Non-Bloch decay of transient nutations in  $S=1/2$  systems: An experimental investigation / R. Boscaino, F. M. Gelardi, J. P. Korb // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48. – P. 7077-7084.
- [7] Agnello, S. Transient nutations decay: The effect of field-modified dipolar interaction / S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, F. M. Gelardi, R. N. Shakhmuratov // *Phys. Rev. A.* – 1999. – Vol. 59. – P. 4087-4090.
- [8] Bertaina, S. Rare-earth solid-state qubits / S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov, B. Barbara // *Nature Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 2. – P. 39-42.
- [9] Nellutla, S. Coherent Manipulation of Electron Spins up to Ambient Temperatures in  $\text{Cr}^{5+}(S=1/2)$  Doped  $\text{K}_3\text{NbO}_8$  / S. Nellutla, K.-Y. Choi, M. Pati, J. van Tol, I. Chiorescu, N. S. Dalal // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99. – P. 137601(1-4).
- [10] Shim, J. H. Driven spin-bath decoherence in the molecular magnet  $\text{V}_{15}$  / J. H. Shim, S. Gambarelli, S. Bertaina, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller, B. Barbara // *arXiv:1006.4960v2*. URL: <http://arxiv.org/abs/1006.4960>.
- [11] Klauder, J. R. Spectral diffusion decay in spin resonance experiments / J. R. Klauder, P. W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 125. – P. 912-932.
- [12] Mims, W. B. Phase Memory in Electron Spin Echoes, Lattice Relaxation Effects in  $\text{CaWO}_4$ : Er, Ce, Mn / W. B. Mims // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 168. – P. 370-389.
- [13] Gatteschi, D. Layered magnetic structure of a metal cluster ion / D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, J. Döring // *Nature* – 1991. – Vol. 354. – P. 463-465.
- [14] Bertaina, S. Quantum oscillations in a molecular magnet / S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller, B. Barbara // *Nature.* – 2008. – Vol. 453. – P. 203-206.